

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06184024 A**(43) Date of publication of application: **05.07.94**

(51) Int. Cl

C07C 31/22**C07C 29/88****C11D 19/00**(21) Application number: **04354492**(22) Date of filing: **15.12.92**(71) Applicant: **KAO CORP**(72) Inventor:
**UEOKA HIDEAKI
KAWAKAMI TAKAHIRO
SHIMOJIYU YOSHIO
HIRAO MUNKEI**(54) **PRODUCTION OF GLYCEROL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce glycerol having high quality from a crude glycerol solution containing excess soap and alkali and produced as a by-product of a process for producing a methyl ester by reacting an oil and fat with methanol in the presence of an alkali catalyst.

CONSTITUTION: A crude glycerol solution obtained from a methyl ester production process is adjusted to a methanol concentration of 40-80wt.% (especially 50-60wt.%) and a water concentration of 0.5-10wt.% (preferably 1-5wt.%) and the pH is adjusted to 3-6.5

(preferably 3-5) with an acid to effect the acid hydrolysis. The precipitated inorganic acid is separated and methanol is removed by distillation to produce glycerol. The solubility of the inorganic salt formed by the acid hydrolysis can be lowered and the crystal size of the precipitated inorganic salt can be increased by the adjustment of the methanol concentration and the water concentration of the crude glycerol solution. Accordingly, the separation efficiency of the inorganic salt is remarkably improved to enable the production of a glycerol solution having low impurity content in high efficiency.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

L1 ANSWER 3 OF 5 WPIDS COPYRIGHT 2008 THE THOMSON CORP on STN
 AN 1994-252742 [31] WPIDS
 ED 20050509
 DNC C1994-115353 [31]
 TI Glycerine production - by adjusting methanol concentrate and water concentrate
 of soap
 containing crude glycerine solution and acid-hydrolysing
 DC D23; D24; D25; E17
 IN HIRAO M; KAWAKAMI T; SHIMOJIYOU Y; UEOKA H
 PA (KAOS-C) KAO CORP
 CYC 1
 PI JP 06184024 A 19940705 (199431)* JA 8[2] <--
 JP 3041443 B2 20000515 (200028) JA 7
 ADT JP 06184024 A JP 1992-354492 19921215; JP 3041443 B2 JP
 1992-354492 19921215
 FDT JP 3041443 B2 Previous Publ JP 06184024 A
 PRAI JP 1992-354492 19921215
 IPCR C07C0029-00 [I,C]; C07C0029-88 [I,A]; C07C0031-00 [I,C]; C07C0031-22
 [I,A]; C11D0019-00 [I,A]; C11D0019-00 [I,C]
 AB JP 06184024 A UPAB: 20050509
 Production of glycerine comprises adjusting methanol concentration and water
 concentration
 of soap-containing crude glycerine solution to 40-80 weight% and 0.5-10 weight%
 respectively, adding acid and conducting acidolysis, separating inorganic salt
 precipitated and removing methanol by distillation
 Pref. water concentration is adjusted to 1-5 weight% and tank type or circulation
 type reactors are used and acidolysis is conducted continuously at pH
 3-6.5.
 ADVANTAGE - Impurities e.g. sodium ion contained in crude glycerin
 solution can be precipitated out effectively as inorganic salt having large
 particle
 size, increasing separability by filtration, centrifugation etc. Purified
 glycerin having good thermal stability is obtd. The present method can
 also be applied for purifying glycerine from crude glycerine solution
 secondarily formed in saponification of oil and fat by alkali.
 ABEQ (0002)
 JP 3041443 B2 UPAB 20050509
 Prodn. of glycerine comprises adjusting methanol concn. and water concn.
 of soap-contg. crude glycerine soln. to 40-80 wt.% and 0.5-10 wt.%
 respectively, adding acid and conducting acidolysis, sepg. inorganic salt
 pptd. and removing methanol by distn.
 Pref. water concn. is adjusted to 1-5 wt.% and tank type or circulation
 type reactors are used and acidolysis is conducted continuously at pH
 3-6.5.
 ADVANTAGE - Impurities e.g. sodium ion contained in crude glycerin
 soln. can be pptd. out effectively as inorganic salt having large particle
 size, increasing separability by filtration, centrifugation etc. Purified
 glycerin having good thermal stability is obtd. The present method can
 also be applied for purifying glycerine from crude glycerine soln.
 secondarily formed in saponification of oil and fat by alkali.
 IT UPIT 20050509
 15-RCT; 2-RCT; 490-PRD
 FS CPI
 MC CPI: D10-A02; D11-C; E10-E04B; N06
 CMC UPB 20050509

Résultat de la recherche

26/02/2008

DRN: 0113-P 0270-S 1514-S

DCR: 15-S 2-S 490-P

M3 *01* H4 H403 H483 H8 M280 M313 M321 M332 M343 M383 M391 M416 M620

M720 N163 N164 N421 N512 M903 M904 M910

DCN: R00113-P

DCR: 490-P

M3 *02* A100 A111 A940 C730 M411 M730 Q421 M903

L2 ANSWER 3 OF 4 CAPLUS COPYRIGHT 2008 ACS on STN

AN 1995:123222 CAPLUS

DN 122:132574

TI Method for producing glycerin

IN Ueoka, Hideaki; Kawakami, Takahiro; Shimojo, Yoshio; Hirao, Muneki

PA Kao Corp., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 06184024	A	19940705	JP 1992-354492	19921215 <--
	JP 3041443	B2	20000515		
PRAI	JP 1992-354492		19921215		

AB A crude glycerin solution containing soaps is adjusted to 40-80 weight% MeOH and 0.5-10 weight% H2O concentration followed by adding an acid and subsequent acid-hydrolysis, separation of the precipitated inorg. salts, and distillation for removal of MeOH. In this process, the acid-hydrolysis can be continuously carried out at pH 3-6.5 by using a bath- or circulation-type reactor. This process typically uses a byproduct solution containing glycerin and excess alkali and soaps which is formed in manufacturing Me esters by transesterification of fats with MeOH in the presence of an alkali catalyst. It ppts. impurities such as Na ion as inorg. salts, increases grain sizes of the salts, facilitates separation of the inorg. salts by filtration or centrifugation, decreases the dissoln. of inorg. salts (formed in the acid-hydrolysis) into glycerin, thereby effectively removes the inorg. salts, and results in decreasing the loading of inorg. salts to the proceeding purification step and providing purified glycerin with excellent thermal stability. Thus, a crude glycerin solution containing glycerin 58.8, MeOH 29.2, soap 6.8, Me ester 1.1, NaOH 0.6, H2O 1.7, and unknown components 1.8% (obtained as a byproduct by transesterification of coconut oil with MeOH in the presence of an alkali after esterification of free fatty acids) was adjusted to 53.2 weight% MeOH and 3.5 weight% H2O concentration by adding MeOH and H2O and cooled to 15° with stirring followed by adding dropwise anhydrous H2SO4 to make pH 5 over .apprx.30 min, pressure-filtration of precipitated Na2SO4 at 2 kg/cm2 and filtration speed 3.44 m3/m2H, distillation of MeOH, and removal of free fatty acids to give a sweet water with 0.22 weight% ash content and 0.1 red and 0.2 yellow heat-coloration hue. The average grain diameter of Na2SO4 precipitated was 12.8 µm.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-184024**

(43)Date of publication of application : **05.07.1994**

(51)Int.Cl.

C07C 31/22

C07C 29/88

C11D 19/00

(21)Application number : **04-354492**

(71)Applicant : **KAO CORP**

(22)Date of filing : **15.12.1992**

(72)Inventor : **UEOKA HIDEAKI
KAWAKAMI TAKAHIRO
SHIMOJIYOU YOSHIO
HIRAO MUNEKI**

(54) PRODUCTION OF GLYCEROL

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce glycerol having high quality from a crude glycerol solution containing excess soap and alkali and produced as a by-product of a process for producing a methyl ester by reacting an oil and fat with methanol in the presence of an alkali catalyst.

CONSTITUTION: A crude glycerol solution obtained from a methyl ester production process is adjusted to a methanol concentration of 40-80wt.% (especially 50-60wt.%) and a water concentration of 0.5-10wt.% (preferably 1-5wt.%) and the pH is adjusted to 3-6.5 (preferably 3-5) with an acid to effect the acid hydrolysis. The precipitated inorganic acid is separated and methanol is removed by distillation to produce glycerol. The solubility of the inorganic salt formed by the acid hydrolysis can be lowered and the crystal size of the precipitated inorganic salt can be increased by the adjustment of the methanol concentration and the water concentration of the crude glycerol solution. Accordingly, the separation efficiency of the inorganic salt is remarkably improved to enable the production of a glycerol solution having low impurity content in high efficiency.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-184024

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 31/22		8930-4H		
29/88				
C 1 1 D 19/00				

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-354492	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成4年(1992)12月15日	(72)発明者	植岡 秀晃 和歌山県和歌山市金龍寺丁4-1 紀和寮 315号室
		(72)発明者	川上 高弘 和歌山県那賀郡岩出町中島35-18
		(72)発明者	下條 世始男 和歌山県和歌山市弘西643-16
		(72)発明者	平尾 宗樹 和歌山県和歌山市弘西674-72
		(74)代理人	弁理士 細田 芳徳

(54)【発明の名称】 グリセリンの製造方法

(57)【要約】

【構成】石鹼を含有する粗グリセリン溶液のメタノール濃度を40～80重量%に、水濃度を0.5～10重量%に調整し、次いで酸を添加して酸分解し、析出した無機塩を分離したのち、メタノールを蒸留して除去することを特徴とするグリセリンの製造方法。

【効果】本発明の方法によれば、粗グリセリン溶液中に含まれるナトリウムイオン等の不純物を効果的に無機塩として析出させることが可能となり、同時にその粒径を大きくすることができる。その結果、濾過、遠心分離等による無機塩の分離性を大幅に向上させることが可能であり、不純物の少ないグリセリン溶液を効率よく得ることができる。従って、後工程であるグリセリン精製工程への不純物の負荷量を低減できると共に熱安定性にすぐれた精製グリセリンを得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 石鹼を含有する粗グリセリン溶液のメタノール濃度を 40～80 重量%に、水濃度を 0.5～10 重量%に調整し、次いで酸を添加して酸分解し、析出した無機塩を分離したのち、メタノールを蒸留して除去することを特徴とするグリセリンの製造方法。

【請求項 2】 水濃度を 1～5 重量%に調整する請求項 1 記載のグリセリンの製造方法。

【請求項 3】 槽型または循環型反応器を用いて、pH 3～6.5 の条件下で連続的に酸分解することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のグリセリンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、油脂にメタノールをアルカリ触媒の存在下で反応させてメチルエステルを製造する際に副生する、過剰のアルカリおよび石鹼を含む粗グリセリン溶液からのグリセリンの製造方法に関する。更に詳しくは、酸分解時に発生する無機塩の粗グリセリン溶液中への溶解量を低減し、無機塩の除去を効果的に行うことのできる粗グリセリン溶液からのグリセリン製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】油脂にメタノールをアルカリ触媒の存在下で反応させて、メチルエステルを製造する際に副生する、過剰のアルカリ及び石鹼を含む粗グリセリン溶液からのグリセリンの製造方法に関しては、特開昭 51-136607 号公報、特開平 2-34692 号公報に記載されている。

【0003】これらの技術は図 1 に示す様に、油脂にメタノールをアルカリ触媒の存在下で反応させてメチルエステルを製造する際に副生する石鹼を含む粗グリセリン溶液に酸を添加して無機塩を生成させ、次いでその無機塩を濾過等の方法により分離し、さらにその後、過剰のメタノールを蒸留等の方法により除去することを特徴としている。しかしながら、これらの方法では、粗グリセリン溶液中の水分濃度が高い条件で酸分解が行われており、従って酸分解工程で生成する芒硝等の無機塩が粗グリセリン溶液中に多量に溶解するため、ナトリウムイオン等の不純物の除去が困難になるばかりでなく、後工程であるグリセリン精製工程（例えばイオン交換法、蒸発法）での負荷が大きくなり経済的でない。これらの公報において開示されている粗グリセリン溶液中の水濃度については特に特定されていないが、特開昭 51-136607 号公報では 15 重量%の水濃度、特開平 2-34692 号公報では 23 重量%の例が開示されている。また、芒硝等の無機塩が多量に溶解した粗グリセリン溶液から、無機塩を分離する方法としては、蒸発法によるのが効果的である。しかしながら蒸発法は高温で処理するために、得られる精製グリセリンの色調、熱安定性等の品質の低下をまねくことがある。従って、本発明

は、粗グリセリン溶液に酸を添加し無機塩を生成させる際の、粗グリセリン溶液中への無機塩の溶解量が少なく、かつ生成した無機塩の濾過性が良好な、粗グリセリン溶液から高品質グリセリンを製造する方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために酸分解時における粗グリセリン溶液のメタノール濃度および水濃度について鋭意研究した結果、本発明に至った。すなわち本発明は、石鹼を含有する粗グリセリン溶液のメタノール濃度を 40～80 重量%に、水濃度を 0.5～10 重量%に調整し、次いで酸を添加して酸分解し、析出した無機塩を分離したのち、メタノールを蒸留して除去することを特徴とするグリセリンの製造方法に関する。以下、本発明について詳細に説明する。

【0005】本発明に用いる粗グリセリン溶液は、例えば図 1 に示す様に油脂にメタノールをアルカリ触媒の存在下に反応させてメチルエステルを製造する際に副生するもので、油脂のエステル交換反応後に水を添加することなくメチルエステルを分離してグリセリン層として得ることができる。この粗グリセリン溶液は、グリセリン 50～80 重量%、メタノール 15～35 重量%、メチルエステル 0.1～1.0 重量%、アルカリ触媒による原料油脂及び、メチルエステルのケン化分解から生成する石鹼（脂肪酸のアルカリ金属塩）3～10 重量%、原料油脂の水分あるいは原料油脂中に含まれる脂肪酸とメタノールとのエステル化反応より生成する水 0.5～2.0 重量%、過剰のアルカリ 0.1～1.5 重量%等を含む pH 11～13 の溶液である。また、油脂のエステル交換反応後に適量の水を添加した後、メチルエステルを分離して、粗グリセリン溶液を得ることもできる。

【0006】本発明では、上記メチルエステル製造工程より得られる粗グリセリン溶液のメタノール濃度を 40～80 重量%、好ましくは 50～70 重量%に、より好ましくは 50～60 重量%に調整する。メタノール濃度の調整により、後工程である酸分解工程で発生する無機塩の調製グリセリン溶液中への溶解量が低下し、ナトリウムイオン等の除去性が向上して、グリセリン精製工程（例えばイオン交換法、蒸発法）での負荷を小さくすることが可能である。ここで、調製グリセリン溶液とは、メタノール濃度と水濃度を所定の濃度に調整して得られるグリセリン溶液をいう。しかし、調製グリセリン溶液に含まれるメタノールは、酸分解後の蒸留処理により除去するため、調整後のメタノール濃度が 80 重量%をこえると経済的でなく、40 重量%未満になると、メタノールによる調製グリセリン溶液への無機塩の溶解性低下の効果が小さく、ナトリウムイオン等の不純物の除去性が低下する。

【0007】また、同時に粗グリセリン溶液の水濃度は、0.5～10重量%、好ましくは1.0～5.0重量%に調整する。水濃度の調整により、酸分解工程で生成する無機塩の結晶粒径を大きくすることが可能であり、生成した無機塩を例えば濾過等で分離・除去する場合の分離性が向上する。しかし芒硝等の無機塩は水に溶けやすく、水濃度調整後の調製グリセリン溶液の水濃度が10重量%をこえると、酸分解工程で生成する無機塩が調製グリセリン溶液に多量に溶解するため、後工程でのナトリウムイオン等の不純物の負荷量が増大して好ましくない。水濃度が0.5重量%未満になると、酸分解工程で発生する無機塩の結晶粒径が小さくなり分離性が悪くなる。

【0008】粗グリセリン溶液のメタノール濃度および水濃度の調整は、得られる粗グリセリン溶液の組成に応じて、メタノール及び／又は水を添加することにより行う。又、粗グリセリン溶液の組成によってはメタノールあるいは水は必ずしも添加する必要はない。また、粗グリセリン溶液の水濃度の調整は、粗グリセリン溶液の水濃度が0.5～10重量%になるようにエステル交換後に水を添加したのち、粗グリセリン溶液の分離を行なってもよい。

【0009】本発明において酸分解工程で添加する酸としては、塩酸、硫酸、燐酸等の無機の酸があげられる。酸の添加量は粗グリセリン溶液に含まれるナトリウムイオン等を中和して無機塩を形成するのに十分な量とし、pH3～6.5に調整することが好ましい。さらに好ましくはpH3～5とした方がよい。pHが6.5をこえる場合、調製グリセリン溶液中に残存する石鹼のために、メタノール回収の際に蒸留塔内で激しく泡がたち、メタノール回収を困難にさせる。またpH3未満の場合は、メタノール回収後において酸分解で発生する脂肪酸がグリセリン層に溶解しやすくなるとともに、過剰の酸のためにグリセリン精製工程での負荷が大きくなる。

【0010】さらに酸分解は温度5～60℃、好ましくは5～30℃で行う。酸分解温度が60℃をこえると、酸分解により生成した無機塩の調製グリセリン溶液への溶解度が大きくなるため後工程での負荷が大きくなる。また5℃未満の場合は、調製グリセリン溶液への無機塩の溶解量という点においては少なくなるため有利といえるが、実設備においてそのような温度で運転することは経済的でない。

【0011】また、本発明における酸分解反応は、バッチ式で行っても十分に良好な結果が得られるが、連続式で行なうこともできる。連続式の反応器の型式は特に限定されず、公知の管型、槽型、循環型、等いずれの型式で行なってもよい。中でも図2に示すような槽型または循環型反応器を用いて、調製グリセリン溶液と酸を連続的にフィードし、一定pH、例えばpH4.5±0.5

の条件下で連続的に酸分解を行うと、反応系内に常時析出塩が存在するため、この析出塩が種晶としての効果を果たすことにより、析出塩の結晶粒径が大きく、且つ粒度分布のシャープな結晶を得ることができる。これによって、濾過等による析出塩の分離が極めて良好になる。このとき、調製グリセリン溶液の組成が同じであれば、連続操作を行う場合と行わない場合とにおいて、調製グリセリン溶液への無機塩の溶解量は変わらない。なお、槽型反応器の型式は特に限定されるものではなく、図2に示した攪拌機の代わりに、ポンプ等により外部循環を行なってもよい。また循環型反応器の型式も図2に示した型式に限定されるものではなく、例えば、管型の循環ラインに槽を設置してもよい。

【0012】粗グリセリン溶液にメタノール、水および酸を添加することにより発生する芒硝等の無機塩の析出物の除去・分離方法としては、濾過、遠心分離、蒸発等があげられるが、本発明においては調製グリセリン溶液中に溶解する無機塩の量が少なく、かつ発生する無機塩の粒径が大きいため濾過、遠心分離によるのが好ましく、これにより蒸発法でみられるような高温での処理によるグリセリン品質の低下をも防ぐことが可能となる。また、無機塩の分離除去後の調製グリセリン溶液中に含まれるメタノールの除去は蒸留等により行い、その条件は例えば大気圧下、85～110℃程度が好ましい。メタノール除去後は、イオン交換法、蒸発法等公知の手順によりグリセリンを精製する。このようにして得られる精製グリセリンは、不純物が少なく、色調、熱安定性に優れた高品質なものである。

【0013】本発明の方法は、アルカリによる油脂のケン化分解において副生する石鹼を含有する粗グリセリン溶液からグリセリンを精製する場合にも同様に適用することができる。但し、この場合は、粗グリセリン溶液には前記のようなメタノールは含有されていないため、新たにメタノールを添加してメタノール濃度を本発明におけるような40～80重量%に調整すると同時に、水濃度も前記と同様にして調整する。このようなメタノール濃度と水濃度の調整後の工程は、前記と同様である。

【0014】

【実施例】以下に本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1

原料パーム核油中に存在する遊離脂肪酸をエステル化したパーム核油にアルカリ触媒存在下メタノールを添加してエステル交換反応させて、メチルエステルの製造を行った。そこから副生する粗グリセリン溶液として表1に示す組成のものを得た。この粗グリセリン溶液にメタノールおよび水を添加し調製グリセリン溶液を得、ついで無水硫酸を用いて表2に示す条件で酸分解を行った。酸分解時におけるpHの値と石鹼分解率、濾過・メタノール

ル蒸留後の粗甘水中の油分溶解量を表 3 に示す。表 3 から明らかなように、石鹼分解率及び粗甘水中の油分の点から pH 3 ～ 5 が特に良好である。pH が 3 より低いと石鹼の分解率は高いが脂肪酸が粗甘水に溶解し易くなり、また過剰の酸のためにグリセリン精製工程の負荷が大となるため好ましくない。

【 0 0 1 5 】

【表 1】

グリセリン	5 8 . 8 %
メタノール	2 9 . 2 %
・ 石 鹼	6 . 8 %
メチルエステル	1 . 1 %
苛性ソーダ	0 . 6 %
水	1 . 7 %
不明分	1 . 8 %

【 0 0 1 6 】

【表 2】

メタノール濃度 (重量%)	5 0
水 濃 度 (重量%)	3
温 度 (°C)	1 5

10

【 0 0 1 7 】

【表 3】

酸分解時の pH	2	3	4	5	6
石鹼分解率 (%)	100	100	100	98	80
粗甘水中の油分 (重量%)	0.7	0.4	0.2	0.3	1.5

【 0 0 1 8 】 実施例 2

表 1 に示す粗グリセリン溶液にメタノールおよび水を添加することにより、メタノール濃度 53 . 2 重量%、水濃度 3 . 5 重量%の調製グリセリン溶液とし、攪拌しながら 1 5 °C まで冷却した。次いで、pH を測定しながら無水硫酸を滴下して酸分解を行い、最終の pH が 5 になるまで硫酸を滴下した。一定速度で滴下し約 3 0 分を要した。生成した芒硝は加圧濾過 [2 k g / c m²] によ

って濾別し濾液についてはメタノール蒸留を行った後、脂肪酸を分離して粗甘水とした。さらにその後、グリセリン精製の方法としてイオン交換精製を行い精製グリセリンを得た。濾液の分析値と精製グリセリンの品質評価結果を表 4 に示した。

【 0 0 1 9 】

【表 4】

		実施例 2	実施例 3	実施例 4
酸 分 解 条 件	メタノール濃度 (重量%)	53.2	55.9	59.2
	水 濃 度 (重量%)	3.5	3.3	1.2
	温 度 (°C)	15	15	15
	p H	5	4.7±0.2	4.7±0.2
濾 液	灰 分* (重量%)	0.22	0.21	0.21
	濾過速度 (m ³ /m ² H)	3.44	13.14	9.35
	芒硝の平均粒径 (μm)	12.8	25.2	12.0
品 質	加熱試験後 R (赤)	0.1	0.1	0.1
	の色調 Y (黄)	0.2	0.2	0.2

*主成分はNa₂SO₄

【0020】なお、濾過は濾過面積0.00126m²の加圧濾過器を用い、東洋濾紙No. 5Cを濾材として2kg/cm² Gで加圧濾過した。濾過速度は通液量(単位濾過面積当りの濾液量)が0.5m³/m²までの平均濾過速度[m³/m²H]で示した。芒硝の平均粒径はセイシン企業(株)製の光散乱測定装置で測定した。イオン交換精製はカチオン・アニオン・ミックス(カチオンとアニオンの混合)の3塔で逐次行った。樹脂量は50%グリセリン水溶液800gを通液するのに対しカチオン樹脂40cc、アニオン樹脂80cc、ミックス樹脂24ccとした。精製グリセリンの熱安定性試験は、試料を250℃、1時間加熱した時の色調をロビポンド比色計で測定し、赤色(R)及び黄色(Y)で表した。目標値は赤色(R)0.5以下、黄色(Y)2.0以下である。

【0021】実施例3

表1に示す粗グリセリン溶液にメタノールおよび水を添加することによりメタノール濃度55.9重量%、水濃度3.3重量%に調整し、図2に示す完全混合槽型反応器を用いて、温度15℃、pH4.7±0.2の条件下で無水硫酸と連続的に反応させ酸分解品を得、生成した芒硝を加圧濾過[2kg/cm²]によって濾別し、以

下濾液について実施例2と同様にして精製グリセリンを得た。濾液の分析値と精製グリセリンの品質評価結果を表4に示した。また、酸分解反応における平均滞留時間は60分とした。

【0022】実施例4

表1に示す粗グリセリン溶液にメタノールを添加することによりメタノール濃度59.2重量%、水濃度1.2重量%に調整し、完全混合槽型反応器を用いて、実施例3と同様の条件で酸分解を行い、生成した芒硝を加圧濾過[2kg/cm²]によって濾別し、以下実施例2と同様にして精製グリセリンを得た。濾液の分析値と精製グリセリンの品質評価結果を表4に示した。

【0023】実施例5

表1に示す粗グリセリン溶液にメタノールを添加することによりメタノール濃度60.0重量%、脱水により水濃度0.6重量%に調整し、完全混合槽型反応器を用いて、実施例3と同様の条件で酸分解を行い、生成した芒硝を加圧濾過[2kg/cm²]によって濾別し、以下実施例2と同様にして精製グリセリンを得た。濾液の分析値と精製グリセリンの品質評価結果を表5に示した。

【0024】

【表5】

		実施例 5	実施例 6	実施例 7
酸 分 解 条 件	メタノール濃度 (重量%)	60.0	56.5	54.3
	水 濃 度 (重量%)	0.6	8.5	3.8
	温 度 (°C)	15	15	15
	p H	4.7±0.2	4.7±0.2	4.7±0.2
濾 液	灰 分* (重量%)	0.19	0.25	0.22
	濾過速度 (m ³ /m ² H)	5.45	18.81	14.78
	芒硝の平均粒径 (μm)	10.6	28.3	26.0
品 質	加熱試験後 R (赤)	0.1	0.2	0.1
	の色調 Y (黄)	0.3	0.6	0.3

*主成分はNa₂SO₄

【0025】実施例6

表1に示す粗グリセリン溶液にメタノールおよび水を添加することによりメタノール濃度56.5重量%、水濃度8.5重量%に調整し、完全混合槽型反応器を用いて、実施例3と同様の条件で酸分解を行い、生成した芒硝を加圧濾過〔2kg/cm²〕によって濾別し、以下実施例2と同様にして精製グリセリンを得た。濾液の分析値と精製グリセリンの品質評価結果を表5に示した。 30

【0026】実施例7

表1に示す粗グリセリン溶液にメタノールおよび水を添加することによりメタノール濃度54.3重量%、水濃度3.8重量%に調整し、図2に示す循環型反応器を用いて温度、pHは実施例3と同様の条件で酸分解を行なった。平均滞留時間は30分とし、循環型反応器への供給量（調製グリセリンと無水硫酸の合計量）に対して、

10倍量の流量で反応液の循環を行なった。生成した芒硝を加圧濾過〔2kg/cm²〕によって濾別し、以下実施例2と同様にして精製グリセリンを得た。濾液の分析値と精製グリセリンの品質評価結果を表5に示した。

【0027】比較例1

表1に示す粗グリセリン溶液にメタノールを添加することによりメタノール濃度63.8重量%、脱水により水濃度0.3重量%に調整し、実施例2と同様の条件で酸分解を行い、発生した芒硝を加圧濾過〔2kg/cm²〕で濾別した後、以下実施例2と同様にして精製グリセリンを得た。濾液の分析値と精製グリセリンの品質評価結果を表6に示した。

【0028】

【表6】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
酸 分 解 条 件	メタノール濃度 (重量%)	63.8	46.2	30.2
	水 濃 度 (重量%)	0.3	21.0	49.2
	温 度 (°C)	15	15	15
	p H	5	5	5
濾	灰 分* (重量%)	0.20	0.79	2.10
	濾過速度 (m ³ /m ² H)	0.49	6.93	25.67
液	芒硝の平均粒径 (μm)	7.8	16.5	34.7
品 質	加熱試験後 R (赤)	0.1	0.5	0.5
	の色調 Y (黄)	0.4	2.3	2.9

*主成分はNa₂SO₄

【0029】比較例2

表1に示す粗グリセリン溶液にメタノールおよび水を添加することによりメタノール濃度46.2重量%、水濃度21.0重量%に調整し実施例2と同様の条件で酸分解を行い、発生した芒硝を加圧濾過〔2kg/cm²〕で濾別した後、以下実施例2と同様にして精製グリセリンを得た。濾液の分析値と精製グリセリンの品質評価結果を表6に示した。

【0030】比較例3

表1に示す粗グリセリン溶液にメタノールおよび水を添加することによりメタノール濃度30.2重量%、水濃度49.2重量%に調整し、実施例2と同様の条件で酸分解を行い、発生した芒硝を加圧濾過〔2kg/cm²〕で濾別した後、以下実施例2と同様にした精製グリセリンを得た。濾液の分析値と精製グリセリンの品質評価結果を表6に示した。

【0031】実施例2の結果を比較例1、2及び3と比較すると、水濃度が極端に低い比較例1においては、実施例2と同様に加熱試験後の着色の少ない高品質のグリセリンが得られるが、濾過速度が極めて遅く実用的には不利である。また、水濃度が20%を越える比較例2及び3の場合は、濾過速度が実施例2を越え無機塩の分離に好都合であるが、得られた精製グリセリンの品質は実施例2で得られた精製グリセリンの品質に比べてはるかに劣ることが加熱試験から明らかである。すなわち、比較例2と3は酸分解時の水濃度が21.0重量%と49.2重量%で高いために、濾液中の灰分(Na₂SO₄)が多く、イオン交換精製においてイオン交換の負荷

が大きくなるためNa₂SO₄、その他のイオン性不純物の除去率が低下し、得られたグリセリンの加熱試験による着色が増大し、品質が好ましくない。

【0032】実施例3～6においては、完全混合槽型反応器を用いて温度15℃、pH4.7±0.2、平均滞留時間60分の条件下で水濃度0.6～8.5重量%に調整した各種粗グリセリン溶液の無水硫酸による連続酸分解反応を行った結果が示されているが、いずれも比較例2及び3と比べて得られるグリセリンの品質は、着色試験が示すように、はるかに良質であり、濾過速度も実用上支障がない程に十分大きい。殊に、水濃度が1.2重量%、3.3重量%及び8.5重量%の場合は、濾過速度が十分大であるうえ、得られた精製グリセリンの品質も優れている。特に水濃度が1.2重量%及び3.3重量%の場合は、精製グリセリンの品質は最高であった。

【0033】なお、調製グリセリン溶液の水濃度がほぼ等しい実施例2と実施例3の結果の相違(濾過速度等)は、使用した反応装置が回分反応器(バッチ式)と完全混合槽型反応器(連続式)との相違によるものと思われる。先に述べたように、後者の場合は、反応系内に常時析出塩が存在するため、この析出塩が種晶として機能し、結晶粒径の大きな、粒度分布のシャープな結晶が生ずることによるものであると思われる。

【0034】

【発明の効果】本発明のグリセリンの製造方法は、油脂にメタノールをアルカリ触媒の存在下で反応させてメチルエステルを製造する際に副生する、ナトリウムイオン

等の不純物を含んだ粗グリセリン溶液のメタノール濃度および水濃度を調整し、次いで酸を添加して生成した無機塩の結晶を除去することを特徴とするものであり、本発明の方法によれば、粗グリセリン溶液に含まれるナトリウムイオン等の不純物を効果的に無機塩として析出させることが可能となり、同時にその粒径を大きくすることができる。その結果、例えば濾過、遠心分離等による無機塩の分離性を大幅に向上させることが可能であり、不純物の少ないグリセリン溶液を効率よく得ることができる。従って、後工程であるグリセリン精製工程への不純物の負荷量を低減できると共に熱安定性にすぐれた精製グリセリンを得ることができる。また、本発明の方法はアルカリによる油脂のケン化分解反応において副生する粗グリセリン溶液からグリセリンを精製する場合にも同様に適用することができ、工業的に有利な方法で

ある。

【図面の簡単な説明】

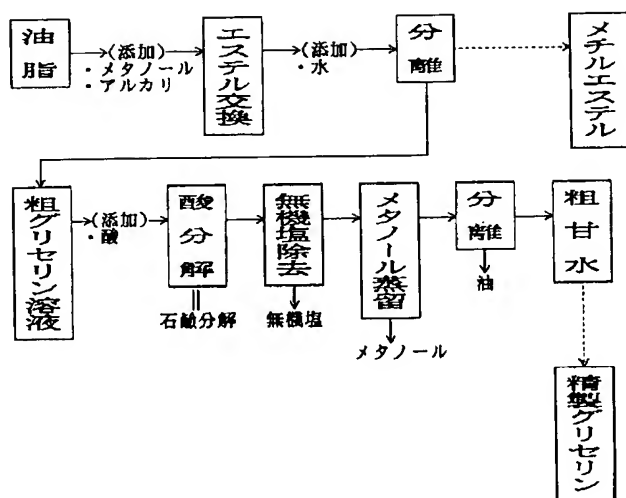
【図 1】図 1 は、油脂からメチルエステルを製造する際に副生する粗グリセリン溶液を用いてグリセリンを精製する過程を示す概略図である。

【図 2】図 2 は、本発明方法で使用される槽型または循環型反応器の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 反応器
- 2 ジャケット
- 3 攪拌機
- 4 ポンプ
- 5 調節弁
- 6 原料パイプ
- 7 "

【図 1】



【図 2】

